

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-214847
 (43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/113
 G03G 5/08
 G03G 9/08
 G03G 9/107
 G03G 15/02
 G03G 15/08

(21)Application number : 2001-010094

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 18.01.2001

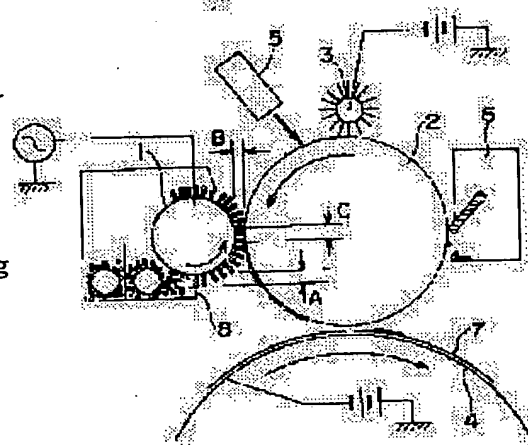
(72)Inventor : SATO YOSHIHIRO
 BABA YOSHINOBU
 TOKUNAGA YUZO

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method which realized high image quality with superior reproducibility of thin lines and no toner fogging or carrier deposition and realizes long lives of an image carrying body and a developer.

SOLUTION: The image carries has 1×10^{10} to $1 \times 10^{16} \Omega\text{cm}$ for surface resistance. The magnetic carrier has carrier core particles and a resin coating layer, consisting of at least two layers deposited on each core particle. The carrier core particles are ferrite particles, the lowermost layer of the resin coating layer of the magnetic carrier consists of a thermosetting resin containing metal oxide fine particles, and the upper layer consists of a thermosetting resin applied by polymerization method. The magnetic carrier had 5 to 100 μm number average particle size, in which the distribution cumulative value of particles having $\leq 1/2$ diameter of the number average particle size is $\leq 10\%$ in number. The developing process of the image forming method is carried out, by bringing a developer magnetic brush consisting of the two-component developer carried on a developer carrying body into contact with the image carrying body, while applying an alternating electric field.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

Searching PAJ

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-214847
(P2002-214847A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード* (参考) | |
|---------------------------|-------|---------|--------------|-----------|
| G 0 3 G | 9/113 | G 0 3 G | 5/08 | 1 0 5 |
| | 5/08 | | | 3 0 1 |
| | | | 9/08 | 2 H 0 0 3 |
| | 9/08 | | 15/02 | 2 H 0 0 5 |
| | 9/107 | | 15/08 | 2 H 0 6 8 |
| | | | | 1 0 1 |
| | | | | 5 0 1 Z |
| | | | | 2 H 0 7 7 |

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-10094(P2001-10094)

(22) 出願日 平成13年1月18日 (2001.1.18)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 佐藤 祐弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 馬場 善信

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100085006

弁理士 世良 和信 (外2名)

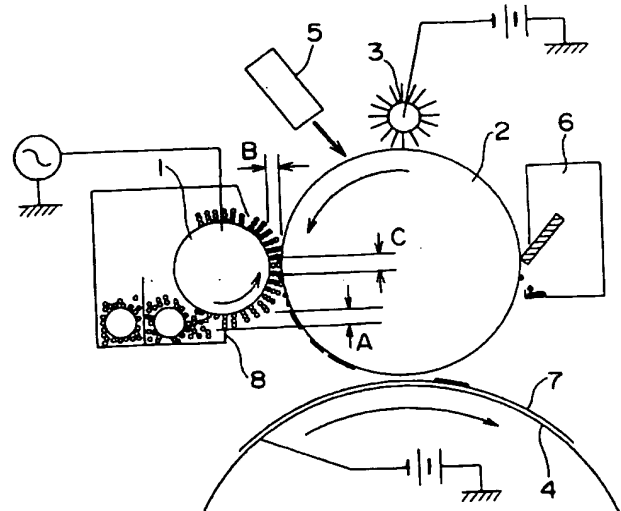
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 細線再現性に優れ、トナーカブリやキャリア
付着のない高画質で、像担持体と現像剤の長寿命を達成
した画像形成方法を提供する。

【解決手段】 像担持体は表面抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16}$
 $\Omega \text{ cm}$ であり、磁性キャリアは、キャリアコア粒子とその
上に少なくとも2層以上の積層からなる樹脂被覆層を有し、
前記キャリアコア粒子はフェライト粒子であり、前
記磁性キャリアの樹脂被覆層の最下層は金属酸化物微粒
子を含む熱硬化系樹脂であり、且つその上層は重合
法により被覆された熱硬化系樹脂であり、前記磁性キャ
リアは、個数平均粒径が $5 \sim 100 \mu \text{m}$ であり、該個数平均
粒径の $1/2$ 倍径以下の分布累積値が10個数%以下であ
り、前記現像工程は、前記現像剤担持体上に担持された
前記二成分現像剤からなる現像剤磁気ブラシを前記像担
持体に接触させながら交番電界を印加させて行われる画
像形成方法とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 帯電部材に電圧を印加し、像担持体を帯電させる帯電工程と、
像露光を行うことにより、帯電された前記像担持体上に静電潜像を形成させる潜像形成工程と、
磁性キャリアとトナーを含む二成分系現像剤を表面に担持する現像剤担持体を前記像担持体に対向して配置させ、前記二成分系現像剤のトナーを、前記像担持体表面に保持された前記静電潜像に転移させてトナー像を形成させる現像工程と、
前記トナー像を転写材に転写させる転写工程とを含む画像形成方法において、
前記像担持体は、表面抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$ であり、
前記磁性キャリアは、キャリアコア粒子とその上に少なくとも 2 層以上の積層からなる樹脂被覆層を有し、
前記キャリアコア粒子はフェライト粒子であり、
前記磁性キャリアの樹脂被覆層の最下層は金属酸化物微粒子を含有する熱硬化系樹脂であり、且つ、その上層は重合法により被覆された熱硬化系樹脂であり、
前記磁性キャリアは、個数平均粒径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、該個数平均粒径の $1/2$ 倍径以下の分布累積値が 10 個数%以下であり、
前記現像工程は、前記現像剤担持体上に担持された前記二成分系現像剤からなる現像剤磁気ブラシを前記像担持体に接触させながら交番電界を印加させて行われることを特徴とする画像形成方法。
【請求項 2】 前記磁性キャリアは、比抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。
【請求項 3】 前記像担持体は、アモルファスシリコン系感光体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。
【請求項 4】 前記像担持体は、表面層が電荷注入層である感光体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。
【請求項 5】 前記帯電工程において、前記帯電部材が接触帯電部材であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の画像形成方法。
【請求項 6】 前記接触帯電部材は、帯電用磁性粒子から成る磁気ブラシであることを特徴とする請求項 5 に記載の画像形成方法。
【請求項 7】 前記磁性キャリアは、樹脂被覆層の最表面層が、シリコン系樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の画像形成方法。
【請求項 8】 前記樹脂被覆層における、前記重合法により被覆された熱硬化系樹脂が、金属酸化物微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の画像形成方法。
【請求項 9】 前記樹脂被覆層における前記金属酸化物

微粒子は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び／又はマグネタイトであることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 10】 前記樹脂被覆層の熱硬化系樹脂はフェノール樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 11】 現像剤担持体の回転の進行方向と像担持体の回転の進行方向が、対向して配置させた対向部において、互いにカウンター方向であることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 12】 前記二成分系現像剤のトナーは、重量平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真法、静電記録法等における静電荷像を現像するための現像剤に使用される磁性キャリア及び該キャリアとトナーとを含有する二成分系現像剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真法として米国特許第 2,297,691 号明細書、特公昭 42-23910 号公報及び特公昭 43-24748 号公報等に種々の方法が記載されている。これらの方法は、いずれも光導電層に原稿に応じた光像を照射することにより静電潜像を形成し、次いで該静電潜像上にこれとは反対の極性を有するトナーと呼ばれる着色微粉末を付着させて該静電潜像をトナー画像を形成させて現像し、必要に応じて紙等の転写材に該トナー画像を転写させた後、熱、圧力あるいは溶剤蒸気等により定着し複写物やプリントアウトを得るものである。

【0003】該静電潜像を現像する工程は、帯電させたトナー粒子を静電潜像の静電相互作用を利用して像担持体の静電潜像上に画像形成を行うものである。一般にかかる静電潜像をトナーを用いて現像する方法のうち、トナーをキャリアと呼ばれる媒体に分散させた二成分系現像剤が特に高画質を要求されるフルカラー複写機、フルカラープリンターには好適に用いられている。

【0004】近年、マルチメディア、コンピュータ画像処理等の発達により、更に高精細なフルカラー画像を出力する手段が要望されている。この目的のため、フルカラーの複写画像やプリントアウト画像をさらに高画質、高精細とし銀塩写真の画像水準にまで高品質化する努力がなされている。こうした要求に応じて、プロセス及び材料の観点から検討が加えられている。

【0005】上述した二成分系現像方法も、現像剤磁気ブラシが像担持体表面を摺擦しながら現像を行う接触二成分系現像方法と、現像剤磁気ブラシが像担持体と接触しない非接触二成分系現像方法に分類される。非接触二成分系現像は像担持体にキャリアが付着するいわゆるキャリア付着現象が起りにくいという長所もあるが、上

述したような高精細フルカラー画像を得るためには、優れた細線再現性と十分な画像濃度が得られる接触二成分系現像が好適に用いられる。

【0006】さらに、現像剤担持体から静電潜像側に現像バイアスを印加する際、DCバイアスにACバイアスを重畳する方法が高画質化のために、より好適に用いられている。

【0007】また、トナー又はキャリアの粒径を小さくしたり、現像剤磁気ブラシを緻密化することで画質を向上させる方法もある。特開昭59-104663号公報に、飽和磁化の小さな磁性キャリアを使用することで現像剤磁気ブラシを緻密化し、高画質化を達成する方法が記載されている。これは、また、キャリア同士の、あるいはトナーに対する磁気的なシエラを低減するために、現像剤の長寿命化も期待できる。

【0008】しかし、以上に述べたような高画質化を達成するための方法、つまり、接触二成分系AC現像方式において、キャリアの小粒径化及びキャリアの低磁気力化は像担持体にキャリアが付着してしまう、いわゆるキャリア付着現象を起こしやすくするため、実用化されるには困難がある。

【0009】一方、多数枚複写やプリントアウトの要求、またエコロジーの見地から、現像剤や像担持体を含めて電子写真装置の長寿命化が望まれている。

【0010】像担持体としては、従来、Cd-S-樹脂分散系、Zn-S-樹脂分散系、Se蒸着系、Se-Te蒸着系、Se-As蒸着系、OPC（有機光導電体）、そしてa-Si系等の感光体があり、実用に供されている。

【0011】このうち、OPCは最も普及しているが、表面が樹脂からなるので耐久性がいまだ十分ではない。これに対して、a-Si系の感光体は表面硬度が非常に高く（ビッカース硬度1000以上）、他の感光体に比較して耐劣化性、耐摩耗性、耐傷つき性及び耐衝撃性等に極めて優れている。

【0012】しかし、a-Si系の感光体は、表面抵抗がおおよそ $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$ と、他の感光体より比較的低い。このような表面が低抵抗の像担持体を用いて画像形成を行う場合、前述したような接触二成分系現像プロセス、AC現像バイアスを印可して高画質化を達成しようとする、従来のような鉄粉キャリアやフェライトに樹脂コートをした磁性キャリアを現像剤に使用すると、トナーカブリが発生し、とくに現像剤寿命を改善すべく低磁気力のキャリアを用いるとき、キャリア付着が発生するという問題がある。

【0013】また、特開平11-24322号公報においては、現像剤の長寿命化とキャリア付着などの観点から、キャリア抵抗やトナー帯電量を制御すべく磁性粒子の表面にアミノ基を有する表面処理剤層、さらにその上に無機物と硬化したフェノール樹脂からなる層の三層構造を有す

る磁性キャリアが提案されている。しかし、キャリアコアとなる磁性粒子をカップリング剤などで表面処理して、その上に樹脂層を設けたキャリアは樹脂層にコーティングムラが生じやすく、それ故に現像バイアス電圧を印加した際に電荷注入によってキャリア付着を生じる場合がある。

【0014】一方、像担持体に静電潜像を形成する前に、像担持体表面全体に一律に電荷をのせるいわゆる一次帯電と呼ばれる工程が行われるが、従来、この帯電装置にはコロナ放電を用いる、いわゆるコロナ帯電器が使用されてきた。しかし、近年これに代わって接触帯電装置が実用化されてきている。これは、低オゾン、低電力、装置の小型化を目的としており、帯電部材として導電ローラや磁気ブラシローラが用いられている。帯電方法としては、接触帯電をスムーズかつ均一に、また環境変動に影響されずに行うため、特開昭63-149669号公報に記されているようにAC成分を重畳した電圧を帯電部材に印加することが望ましい。

【0015】このような接触帯電装置においても、その本質的な帯電機構は、帯電部材から像担持体への放電現象を用いており、そのためオゾンの発生は避けられず、また、帯電部材に印加する電圧は望まれる像担持体表面電位以上の値が少なくとも必要であり、上記のようなAC成分を用いた帯電を行った場合は電界による振動や異音の発生、放電による像担持体表面の劣化などの問題がある。

【0016】このような問題を解決するため、像担持体への電荷の直接注入による帯電が望まれている。像担持体表面に直接電荷を注入するためには、抵抗値の低い帯電部材を用い、長い帯電時間をかけることにより像担持体表面に存在する電荷のトラップ準位に帯電電荷を充電する方法がある。しかし、このような帯電方法では帯電部材の比抵抗が $1 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ 未満と非常に低いことが前提となり、像担持体表面に生じたキズやピンホールに対して大きな電荷リークをおこしてしまうなどの問題がある。また、十分な帯電を行うために必要な時間も、実用的なレベルではない。

【0017】そこで、特開平6-3921号公報に、像担持体表面に電荷注入層を設け、それに対して接触帯電部材で電荷を注入する方法が示されている。これにより以上に述べた接触帯電装置における諸問題は解決することが可能となっている。

【0018】以上のような接触帯電装置に用いる帯電部材としては、像担持体との接触ニップが大きくとれ、像担持体表面に均一に接触できる磁気ブラシローラが特に好適に用いられる。

【0019】磁気ブラシローラを用いた接触帯電装置では、磁気ブラシを構成するひとつひとつの磁性粒子が互いに接触して導電経路を形成する必要がある、この導電経路を通じて流れた電荷によって像担持体表面が充電、

帯電されるが、磁気ブラシ中に不純物が混入した場合、その帯電特性が変化してしまうという問題がある。例えば、トナー粒子等がなんらかの原因で磁気ブラシに比較的多量に混入した場合、こういった問題が現実化する可能性がある。最近、装置全体の小型化、メンテナンスの簡易化を実現するために、廃トナーの回収部分を省いたクリーナレスプロセスが提案されているが、とくにこの場合には転写されずに像担持体に残ったトナーがクリーニングされずに磁気ブラシ中に高い確率で混入してしまう。

【0020】また、前述したような接触二成分系現像プロセス、AC現像バイアスを高画質化のために用いて、従来のような鉄粉キャリアやフェライトキャリア等のコア抵抗が $1 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ 以下であるような低抵抗コアに樹脂コートをした磁性キャリアを現像剤に使用すると、キャリア付着やトナーカブリが発生し、これらのトナー、現像磁性キャリアが接触帯電部材に混入することにより、接触帯電能力が不十分になる場合がある。

【0021】特開平6-222676号公報に、帯電磁気ブラシの接触帯電プロセスを用いた画像形成装置で、帯電磁気ブラシに用いる磁性粒子より、現像剤に用いる磁性キャリアの抵抗を高くして帯電及び現像の交流電圧電源を共通化する提案がなされているが、とくに接触二成分系の現像プロセスを用いた場合、該明細書に記載されている、フェライト粒子のコート材を変化させて抵抗をコントロールし、帯電磁気ブラシ用の磁性粒子と二成分系現像剤用の磁性キャリアに用いるような場合、フルカラー画像の高画質化を達成することはできない。

【0022】以上のような理由により、細線再現性に優れ、高画像濃度のフルカラー画像が得られる接触二成分系AC現像プロセスを用いて、かつ低オゾン発生が達成できる画像形成方法はこれまで実用化されていない。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題を解決することであり、高耐久の像担持体と、細線再現性に優れたトナー画像の得られる画像形成方法を提供することにある。

【0024】更に本発明の目的は、トナーカブリのない高画質トナー画像が得られる画像形成方法を提供することにある。

【0025】本発明の目的は、上述の問題点を解消した画像形成方法、とくに二成分系現像剤と接触帯電プロセスを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0026】本発明の目的は、オゾンの発生を抑制され、キャリア付着の発生がない、細線再現性に優れた高画質トナー画像が得られる画像形成方法を提供することにある。

【0027】本発明の目的は、接触帯電磁気ブラシを用いた画像形成方法において、トナーが高転写効率であり、またトナーカブリのない画像形成方法を提供すること

とにある。

【0028】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の通りである。

(1) 帯電部材に電圧を印加し、像担持体を帯電させる帯電工程と、像露光を行うことにより、帯電された前記像担持体上に静電潜像を形成させる潜像形成工程と、磁性キャリアとトナーを含む二成分系現像剤を表面に担持する現像剤担持体を前記像担持体に対向して配置させ、前記二成分系現像剤のトナーを、前記像担持体表面に保持された前記静電潜像に転移させてトナー像を形成させる現像工程と、前記トナー像を転写材に転写させる転写工程とを含む画像形成方法において、前記像担持体は、表面抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$ であり、前記磁性キャリアは、キャリアコア粒子とその上に少なくとも2層以上の積層からなる樹脂被覆層を有し、前記キャリアコア粒子はフェライト粒子であり、前記磁性キャリアの樹脂被覆層の最下層は金属酸化物微粒子を含有する熱硬化系樹脂であり、且つ、その上層は重合法により被覆された熱硬化系樹脂であり、前記磁性キャリアは、個数平均粒径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、該個数平均粒径の $1/2$ 倍径以下の分布累積値が10個数%以下であり、前記現像工程は、前記現像剤担持体上に担持された前記二成分系現像剤からなる現像剤磁気ブラシを前記像担持体に接触させながら交番電界を印加させて行われることを特徴とする画像形成方法。

(2) 前記磁性キャリアは、比抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上であることを特徴とする(1)の画像形成方法。

(3) 前記像担持体は、アモルファスシリコン系感光体であることを特徴とする(1)又は(2)の画像形成方法。

(4) 前記像担持体は、表面層が電荷注入層である感光体であることを特徴とする(1)又は(2)の画像形成方法。

(5) 前記帯電工程において、前記帯電部材が接触帯電部材であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかの画像形成方法。

(6) 前記接触帯電部材は、帯電用磁性粒子から成る磁気ブラシであることを特徴とする(5)の画像形成方法。

(7) 前記磁性キャリアは、樹脂被覆層の最表層が、シリコン系樹脂であることを特徴とする(1)～(6)のいずれかの画像形成方法。

(8) 前記樹脂被覆層における最下層の上層である、前記重合法により被覆された熱硬化系樹脂が、金属酸化物微粒子を含有することを特徴とする(1)～(7)のいずれかの画像形成方法。

(9) 前記樹脂被覆層における前記金属酸化物微粒子は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び/又はマグネタイトであることを特徴とする(1)～(8)のいずれかの画像形成方法。

(10) 前記樹脂被覆層の熱硬化系樹脂はフェノール樹脂であることを特徴とする(1)～(9)のいずれかの画像形成方法。

(11) 現像剤担持体の回転の進行方向と像担持体の回転の進行方向が、対向して配置させた対向部において、互いにカウンター方向であることを特徴とする(1)～

(10)のいずれかの画像形成方法。

(12) 前記二成分系現像剤のトナーは、重量平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする(1)～(11)のいずれかの画像形成方法。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0030】本発明者等が詳細な検討を行ったところ、像担持体として、アモルファスシリコン系の像担持体や電荷注入層を有する像担持体のように表面抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega\text{cm}$ である感光体を用い、接触二成分系AC現像方式で現像を行うような場合、二成分系現像剤を構成する磁性キャリアとして、従来の鉄粉キャリアやフェライトキャリアを用いると、キャリア付着やトナーカブリが著しく発生することが見受けられた。

【0031】すなわち、上記のように表面抵抗が比較的低い像担持体と、従来の鉄粉キャリアやフェライトキャリアのような比抵抗の低い磁性キャリアを用いた現像剤を合わせて使用する場合、像担持体上の静電潜像の電位が、接触して擦擦する磁性キャリアを介してリークしてしまい、静電潜像電位が現像バイアス電位に近づくように変化してしまい、その結果、カブリ取り電位が低くなり、トナーカブリを発生する。また、現像バイアス電圧を印加した際に電荷が磁性キャリアに注入され、それが原因でキャリアが帯電してキャリア付着も同時に起こりやすくなっていることが判った。

【0032】従って、この現象を防ぐためには高抵抗な磁性キャリアを用いることが効果的であることを見いだした。具体的には、像担持体の表面抵抗がおおよそ $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega\text{cm}$ の範囲にある場合、磁性キャリアの比抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$ 以上であれば、その効果を発揮することができる。

【0033】しかし、フェライト粒子のように比抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$ 未満の抵抗の低い粒子をコアとして、この上に従来のように樹脂をコートして作製した磁性キャリアの場合、通常のコート量では十分に抵抗が高くなり、また抵抗を高めようとコート量を多くしても、コートムラによって生じる薄いコート層の部分が電荷のリークサイトとなってしまう、結局、キャリア付着や注入カブリを防ぐことはできない。

【0034】そこで、本発明者等は、磁性キャリアのコア粒子としてフェライト粒子を用いてもカブリがなく、またキャリア付着のない高画質画像を提供できるフェライトキャリアの高抵抗化の方法を見出し、このような磁性キャリアを用いた現像剤と、アモルファスシリコン系

の像担持体や電荷注入層を有する像担持体等の表面抵抗が低い像担持体とを組み合わせることで本発明に至った。

【0035】即ち、本発明の画像形成方法は、表面抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega\text{cm}$ の像担持体を用い、現像剤の磁性キャリアとして、キャリアコア粒子とその上に少なくとも2層以上の積層からなる樹脂被覆層を有する磁性キャリアを用い、前記キャリアコア粒子はフェライト粒子であり、前記磁性キャリアの樹脂被覆層の最下層は金属酸化物微粒子を含有する熱硬化系樹脂であり、且つ、その上層は重合法により被覆された熱硬化系樹脂であり、前記磁性キャリアは、個数平均粒径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、該個数平均粒径の $1/2$ 倍径以下の分布累積値が10個数%以下である。本発明の像担持体は、表面抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega\text{cm}$ であれば特に制限はないが、アモルファスシリコン系感光体、または表面層が電荷注入層である感光体が好ましく挙げられる。

【0036】アモルファスシリコン系感光体は、シラン系の原料ガスを用いて、高周波やマイクロ波を原料ガスの分解エネルギー源として用いたプラズマCVD法により形成することができる。表面層が電荷注入層である感光体としては、感光体の最外層として電荷注入層を有している構成であれば特に制限はなく、電荷注入層の下層の層構成としては、下引層、電荷注入防止層、電荷発生層、電荷輸送層等が適宜設けられているものも好ましい。

【0037】電荷注入層としては、絶縁性でかつ透光性のバインダー樹脂中に、表面抵抗を調整するために導電性微粒子を分散したものが好ましく用いられる。絶縁性でかつ透過性のバインダー樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂等が用いられる。また、導電性微粒子としては、 SnO_2 微粒子、酸化亜鉛微粒子、酸化チタン微粒子等が用いられる。

【0038】帯電工程において帯電部材として磁気ブラシを用いる場合、この電荷注入層を、電圧を印加された帯電磁気ブラシが接触することで、あたかも像担持体の導電基体に対して導電性微粒子が無数の独立したフロート電極のように存在し、これらのフロート電極が形成するコンデンサーに充電を行うような作用を期待することができる。従って、接触帯電部材に印加した電圧と像担持体表面電位は等しい値に収束し、印加する電圧も最小限のもので良いという効果も認められる。

【0039】本発明に使用される像担持体の表面抵抗は、前述のように $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega\text{cm}$ であり、より好ましくは $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$ の範囲にあることが好ましい。像担持体の抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$ 未満である場合、帯電部材から注入される電荷が像担持体の表面で保持されずに、反転現像系の電子写真プロセスでは結果として画像流れと呼ばれる現象を引き起こすことがある。これはとくに高湿下で多く見られる。像担持体の抵抗が 1×1

$10^{16} \Omega \text{cm}$ を超える場合は、電荷が十分に注入されず、像担持体の帯電不良領域に不必要にトナーが乗ってしまういわゆる帯電ポジゴーストが発生することがある。

【0040】なお、本発明で用いた像担持体の表面抵抗の測定方法について述べる。像担持体表面に、有効電極長さ2cmで、電極間距離 $120 \mu\text{m}$ のくし型電極を金蒸着し、抵抗測定装置（ヒューレットパッカード社製4140BpAMATER）にて100Vの電圧を印加させて測定する。

【0041】また、以上のように像担持体の抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$ の範囲にあっても、帯電部材の比抵抗が適当な範囲になれば、適正に帯電は行われないことがある。これは帯電部材の構成によって調整される必要があるが、例えば帯電用磁性粒子で構成される帯電磁気ブラシを用いる場合、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ の比抵抗の帯電用磁性粒子で構成された帯電磁気ブラシが良好な帯電性を示す。特に好ましくは $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ である。また、他の接触部材、例えば帯電ローラの場合では、導電層の比抵抗が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ の抵抗が好ましい。帯電磁気ブラシを構成する磁性粒子は、例えば鉄、コバルト、ニッケルなどの磁性金属や、その化合物（酸化物等）を用いることができる。これらを適切なコート樹脂でコートするか、あるいは酸化処理、還元処理などを行って、上記の比抵抗に調整すればよい。

【0042】例えば、水素還元処理したZn-Cuフェライト、酸化処理したマグネタイトなどを用いることができる。また、磁性金属酸化物と導電性微粒子（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ等）とを、ポリカーボネート、シリコン樹脂、アクリル樹脂等のバインダー樹脂中に分散させたバインダー型の磁性粒子、あるいは該バインダー型磁性粒子を適切なコート樹脂でコートしたものをを用いることもできる。本発明に用いられる二成分系現像剤の磁性キャリアは、磁性キャリアの比抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上であり、キャリアコア粒子とその上に少なくとも2層以上の積層からなる樹脂被覆層を有し、前記キャリアコア粒子はフェライト粒子であり、前記磁性キャリアの樹脂被覆層の最下層は金属酸化物微粒子を含有する熱硬化系樹脂であり、且つ、その上層は重合法により被覆された熱硬化系樹脂であり、前記磁性キャリアは、個数平均粒径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、該個数平均粒径の $1/2$ 倍径以下の分布累積値が10個数%以下である。

【0043】磁性キャリアの比抵抗は、 $1 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上が好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ である。

【0044】尚、本発明に用いられる磁性キャリア又はキャリアコア粒子の比抵抗は、図3に示す測定装置を用いて測定出来る。セルEに、磁性キャリア又はキャリアコア粒子を充填し、該充填磁性キャリア又はキャリアコア粒子に接するように電極21及び22を配し、該電極

間に電圧を印加し、そのとき流れる電流を測定することにより比抵抗を求める方法を用いる。本発明における比抵抗の測定条件は、充填磁性キャリア又はキャリアコア粒子と電極との接触面積 $S \approx 2.3 \text{cm}^2$ 、厚み $d \approx 2 \text{mm}$ 、上部電極22の荷重180g、測定電界強度を $5 \times 10^4 \text{V/m}$ とする。

【0045】本発明に用いられる磁性キャリアのキャリアコア粒子としては、磁性を示す $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 又は MFe_2O_4 の一般式で表されるマグネタイト、フェライト粒子を好ましく用いることができる。ここで、Mは2価あるいは1価の金属イオンMn、Fe、Ni、Co、Cu、Mg、Zn、Cd、Li等が相当し、Mは単独あるいは複数の金属として用いることができる。例えばマグネタイト、 γ -酸化鉄、Mn-Zn系フェライト、Ni-Zn系フェライト、Mn-Mg系フェライト、Ca-Mg系フェライト、Li系フェライト、Cu-Zn系フェライトといった鉄系酸化物を挙げることができる。

【0046】本発明に用いられる磁性キャリアはキャリアコア粒子上に積層された樹脂被覆層を有しているが、樹脂被覆層の最下層である、キャリアコア粒子からの1層目は熱硬化系樹脂に金属酸化物微粒子が含有された状態となっており、その上にまた、2層目として重合法により被覆された熱硬化系樹脂層を有する構成となっている。2層目の樹脂被覆層は樹脂だけであっても構わないが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などの比抵抗の高い金属酸化物微粒子を含有していることが好ましい。それは、2層目は重合法によって形成されるので、被覆層の厚みを増し、均一に被覆して、キャリア抵抗をいっそう高めるのに好ましい。

【0047】また、本発明に用いられる磁性キャリアは、上記の構成に更に最表層として3層目を設けてもよく、最表層の樹脂としてシリコン系樹脂を用いるとトナー汚染、樹脂層の摩耗などに対する耐久性付与の点から好ましくなる。

【0048】上記磁性キャリアの1層目の樹脂被覆層に用いられる熱硬化系樹脂としては、具体的には例えば、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、無水マレイン酸-テレフタル酸-多価アルコールの重縮合によって得られる不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素-メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン-グアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、グリブタール樹脂、フラン樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。上述した樹脂は、単独でも使用できるがそれぞれを混合して使用してもよい。また、熱可塑性樹脂に硬化剤などを混合し硬化させて使用することもできる。その中でもアクリル樹脂を用いることが好ましい。

【0049】また、2層目に用いられる熱硬化系樹脂としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂などの非ビニル縮合系樹脂を用いることができる。その中でもフェノール樹脂を用いることが好ましい。

【0050】本発明に用いられる磁性キャリアの製造方法としては、まず、前記キャリアコア粒子に1層目の樹脂被覆層を設ける。その方法としては攪拌羽根を有するミキサーなどにキャリアコア粒子を入れ、攪拌羽根による剪断応力を加えながら被覆樹脂層となる樹脂溶液（以下、「樹脂被覆溶液」という）を注ぎ込み、ミキサーを加熱することによって溶媒を徐々に揮発させて被覆層を形成させる方法が挙げられる。この他にも、キャリアコア粒子をエアーを利用して浮遊流動させながら被覆樹脂溶液をスプレーしてキャリアコア粒子表面に徐々に被覆層を形成させる方法やスプレードライ法などが挙げられる。

【0051】上記の方法によりキャリアに1層目の樹脂被覆層を形成させた後は、加熱処理によって樹脂層を硬化させるが、この時の処理温度は100～300℃の範囲が好ましい。

【0052】また、2層目の樹脂被覆層は重合法により熱硬化系樹脂を被覆させた層である。重合法による樹脂被覆層はキャリアコア粒子を均一に被覆できる点で優れている。従って、本発明に用いられる磁性キャリアのように抵抗の低いフェライト粒子のキャリアコア粒子を用いて、上記のようにして1層目に樹脂被覆層を設けてやや抵抗を上げておいて、更に重合法により2層目を被覆することで、磁性キャリアとして抵抗を高めることが可能となるのである。

【0053】重合法によるキャリアコア粒子の被覆方法としては、例えば、エポキシ樹脂で被覆する場合は、その出発原料となるビスフェノール類とエピクロルヒドリンを用い、同様にフェノール樹脂の場合はフェノール類とアルデヒド類、尿素樹脂の場合は尿素とアルデヒド類、メラミン樹脂の場合はメラミンとアルデヒド類等を用いて直接、重合反応により被覆させるのである。具体例としてフェノール樹脂で被覆する場合は、水性媒体中でフェノールとホルマリンを塩基性触媒の存在下に上記のようにして得られた1層目の樹脂被覆層を有するキャリアコア粒子を入れ、キャリアコア粒子の表面上でフェノールとホルマリンの縮合重合反応による硬化を進めることで、2層目であるフェノール樹脂層を形成させるのである。

【0054】尚、上記磁性キャリアの製造においては、1層目の樹脂被覆層には金属酸化物微粒子を分散させることが必須である。これは、1層目に金属酸化物微粒子を入れておくことと粒子表面に金属酸化物微粒子による微小な凹凸が生じ、重合による2層目の樹脂被覆層の形成

が容易になるためである。また2層目の樹脂被覆層には金属酸化物微粒子の分散は、必須ではないが、分散させた方が被覆層の均一性や被覆層を厚くしてキャリアの抵抗を高められる点で好ましい。

【0055】樹脂被覆層の1層目及び2層目に分散される金属酸化物微粒子としては、例えば $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 又は $\text{MF e}_2\text{O}_4$ の一般式で表されるマグネタイト、フェライト等を好ましく用いることができる。また他の金属酸化物微粒子として Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 CrO_2 、 MnO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 CoO 、 NiO 、 CuO 、 ZnO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 系等も使用することができる。これらの金属酸化物微粒子は、親油化処理されていることが好ましい。すなわち、親油化処理された金属酸化物微粒子は被覆樹脂中に分散された場合、均一でかつ高密度で樹脂層に取り込まれることが可能となるため、樹脂層の膜質が向上し、現像用キャリアとしての性能を向上できるからである。

【0056】親油化処理は、シラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤などのカップリング剤で金属酸化物微粒子を処理するか、界面活性剤を含む水性溶媒中に金属酸化物微粒子を分散させることにより表面を親油化する等の方法がある。

【0057】ここでいうシラン系カップリング剤としては、疎水性基、アミノ基あるいはエポキシ基を有するものを用いることができる。疎水性基をもつシラン系カップリング剤として例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシ）シラン等を挙げることができる。アミノ基をもつシラン系カップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。エポキシ基をもつシラン系カップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）トリメトキシシラン等が挙げられる。

【0058】チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホン酸チタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート等を挙げることができる。

【0059】界面活性剤としては、市販の界面活性剤をそのまま使用することができる。

【0060】本発明に用いられる磁性キャリアの粒径は、個数平均粒径で5～100 μm であることが好適であり、より好ましくは10～70 μm である。個数平均粒径が5 μm 未満では、特に本発明の画像形成方法のような、接

触二成分系現像プロセス、AC現像バイアスを用いる現像方式の場合、いかに上記のごとき実質的に高抵抗の現像磁性キャリアであってもキャリア付着を免れ得ない場合がある。また、個数平均粒径が $100\mu\text{m}$ を超えると、本発明の目的である細線再現性に優れた高画質トナー画像が得られない場合がある。

【0061】また、磁性キャリアの個数平均粒径の $1/2$ 倍径以下の分布累積値が10個数%以下であることが必要である。10個数%を超えると、とくに該個数平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以下であるような場合、微粉の現像磁性キャリアがキャリア付着しやすくなり、上記の高抵抗化の効果10
が失われる場合がある。より好ましくは、個数平均粒径の $1/2$ 倍径以下の分布累積値が0~5個数%である。磁性キャリアの粒度分布を制御する方法としてはメッシュフルイによる篩分によって粗粉及び微粉除去するなどの方法の他に、篩後に風力分級により、キャリアの微粉及び超微粉を除去する方法を挙げることができる。本発明における磁性キャリアの粒径の測定方法は以下の通りである。本発明に用いられる磁性キャリアの粒径は、走査電子顕微鏡（100~5000倍）によりランダムに粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上のキャリア粒子を300個以上抽出し、ニレコ社（株）製の画像処理解析装置Luzex3により水平方向フェレ径をもって磁性キャリアの粒径として測定し、個数平均粒径を算出するものとする。この条件で測定した個数基準の粒度分布より個数平均粒径の $1/2$ 倍径累積分布以下の累積割合を求め、 $1/2$ 倍径累積分布以下の累積値を計算する。

【0062】本発明に用いられる磁性キャリアの磁化の強さは、磁性キャリアの磁場 79.6kA/m （1kエルステッド）における磁化の強さ（ $\sigma 1000$ ）が $4000\sim 32000\text{kA/m}^2$ （ $40\sim 320\text{emu/cm}^3$ ）範囲にあることが好適である。磁化の強さ（ $\sigma 1000$ ）が 4000kA/m^2 （ 40emu/cm^3 ）未満であるときは、磁性キャリア粒子が現像剤担持体に十分に保持されなくなり、キャリア付着をする場合がある。磁化の強さ（ $\sigma 1000$ ）が 32000kA/m^2 （ 320emu/cm^3 ）を超えるとときは、現像剤磁気ブラシの密度が粗くなり、ドット再現性が悪くなるとともに、キャリア間の磁氣的シエアが大きくなってしまい、耐久後の磁性キャリア及びトナーの劣化が起り、画像に悪影響があらわれることがある。磁性キャリアとしては、 $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ または MFe_2O_4 の一般式40
であらわされるマグネタイト、フェライト等を好ましく用いることができ、ここでMは2価あるいは1価の金属イオン、例えばMn、Fe、Ni、Co、Cu、Mg、Zn、Cd、Liなどが相当し、Mは単独あるいは複数の金属であるが、これらを適宜組み合わせることで磁化の強さを調整することができる。なお、本発明において、磁性キャリアの磁化の強さを磁場 79.6kA/m で規定するが、画像形成装置に現像剤が適用される場合、現像剤に作用する磁場は、画像形成装置外への磁場の漏洩を大きくしないため、または磁場発生源のコストを低く抑えるために、市

販されている多くの画像形成装置において数十から百数十 kA/m とされている。そこで、本発明では、画像形成装置内で実際に現像剤に作用する磁場の代表的な値として磁場 79.6kA/m （1kエルステッド）を選択して、磁場 79.6kA/m における磁性キャリアの磁化の強さを規定した。また、本発明に用いられる像担持体の帯電方法としてはコロナ帯電器を用いる方法も挙げることができるが、より好ましくは帯電部材としては、帯電ファープラシ、磁気ブラシ、樹脂ローラなどの接触帯電部材を用いる接触帯電方法が挙げられえ。この中で、より均一な帯電と高耐久性を達成することできる点で磁気ブラシを用いるのが好ましい。

【0063】像担持体の帯電部材に、磁性粒子で構成された磁気ブラシを用いる場合、前述したように該磁性粒子の比抵抗は $1\times 10^5\sim 1\times 10^8\Omega\text{cm}$ であることが好ましいが、これは本発明の現像剤の磁性キャリアの比抵抗に比較してかなり低抵抗であり、帯電磁気ブラシに用いる磁性粒子の磁場 79.6kA/m （1kエルステッド）における磁化の強さが十分高くない場合、該磁性粒子が像担持体にキャリア付着する傾向がある。このため、帯電磁気ブラシに用いる磁性粒子は少なくとも現像剤の磁性キャリアより高い磁気力が必要であり、 79.6kA/m （1kエルステッド）における磁化の強さが 20000kA/m^2 （ 200emu/cm^3 ）以上であることが好ましい。

【0064】本発明における磁性キャリア、帯電用磁性粒子の磁気特性は、理研電子（株）社製の振動磁場型磁気特性自動記録装置BHV-30を用いて測定することができる。磁性キャリアの磁気特性値は 79.6kA/m （1kエルステッド）の外部磁場を作り、そのときの磁化の強さを求める。磁性キャリアは円筒状のプラスチック容器に十分密になるようにパッキングした状態に作製する。この状態で磁化モーメントを測定し、試料を入れたときの実際の重量を測定して、磁化の強さ（ Am^2/kg （ emu/g ））を求める。次いで、キャリア粒子の真比重を乾式自動密度計アキュピック1330（島津製作所（株）社製）により求め、磁化の強さ（ Am^2/kg （ emu/g ））に真比重を掛けることで磁性キャリアの磁化の強さ（ kA/m^2 （ emu/cm^3 ））を求める。帯電用磁性粒子の磁化の強さも同様に求めることができる。本発明において比較的低磁気力の磁性キャリアを用いる場合、現像剤担持体の回転と像担持体の回転が互いにカウンター方向である現像方式を好ましく用いることができる。この方式では、現像剤担持体の回転と像担持体の回転が互いに順方向である現像方式に比較して、同じプロセススピードでは、像担持体の一部分に対して接する現像剤磁気ブラシの量、すなわちトナーの絶対量が増えるため、高画像濃度でドット抜けのない高品位画像が期待できる。

【0065】磁気力の高い磁性キャリアを用いる場合、現像剤担持体の回転と像担持体の回転が互いにカウンター方向である現像方式を用いて、本発明のごとき接触二

成分系AC現像を行う場合、現像剤担持体の回転と像担持体の回転が互いに順方向である現像方式に比較して、剛直な現像剤磁気ブラシにより画像にスジ目があらわれるいわゆるスキヤベンジグが起こりやすくなる。これは、現像剤磁気ブラシが潜像及び潜像に乗ったトナーに、より衝撃力が強く接するためである。しかし、本発明の画像形成方法のように比較的低磁気力の現像磁性キャリアを用いる場合は、現像剤磁気ブラシが比較的ソフトに像担持体及びトナー画像に接するため、スキヤベンジグが起こりにくい。

【0066】本発明の画像形成方法における現像工程は、現像剤磁気ブラシによる接触二成分系AC現像方式であり、現像剤磁気ブラシに印加する交番電界は500～5000Hzであることが好適である。印加する交番電界が500Hz未満である場合、いかに本発明のごとき実質的に高抵抗の磁性キャリアであっても、現像剤の磁性キャリアを通じて電荷が像担持体に注入されてしまい、キャリア付着してしまう場合がある。また、印加する交番電界が5000Hzを超える場合、電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0067】現像工程において印加する交番電界としては、従来の正弦波、三角波あるいは矩形波を用いることができるが、波形を適切に制御した交番電界を用いることもできる。例えば、像担持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と現像剤担持体から像担持体にトナーを向かわせる第2電圧と、該第1電圧と第2電圧の間の第3電圧で波形のパターンを形成させるような交番電界を用いることができるが、このような場合も、その波形の繰り返しパターン1周期に対して周波数が本発明における交番電界の周波数の範囲、すなわち500～5000Hzであることが好適である。

【0068】本発明に用いられる二成分系現像剤を構成するトナーは、重量平均粒径が1～10 μ mの範囲であり、個数平均粒径(D1)の1/2倍径以下の分布累積値が20個数%以下であり、重量平均粒径(D4)の2倍径以上の分布累積値が10体積%以下であることが好適である。重量平均粒径10 μ mを超えるトナー粒径では、潜像を現像するトナー粒子1個が大きくなるために、本発明の目的である高精細なトナー像は得られない傾向になる。より好ましくは重量平均粒径3～8 μ mである。

【0069】本発明で使用するトナー粒径の測定方法の具体例を示す。

【0070】純水100～150mlに界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1～5ml添加し、これに測定試料を2～20mg添加する。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で3分間分散処理して、レーザスキャン粒度分布アナライザーCIS-100(GALAI社製)を用いて粒度分布等を測定する。本発明では0.5～60 μ mの粒子を測定して、この条件で測定した個数平均粒径、重量平均粒径をコンピュータ処理により求める。

【0071】本発明に用いられる二成分系現像剤を構成するトナーに使用される結着樹脂としては、オイル塗布する装置を有する加熱加圧ローラ定着装置を使用する場合には、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【0072】例えば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。

【0073】オイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式においては、像担持体上のトナー像の一部がローラに転移するオフセット現象、及び像担持体に対するトナーの密着性が重要な問題である。より少ない熱エネルギーで定着するトナーは、通常保存中もしくは現像器中でブロッキングもしくはケーキングしやすい性質があるので、同時にこれらの問題も考慮しなければならない。それゆえ、本発明においてオイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式を用いるときには、結着樹脂の選択がより重要である。好ましい結着樹脂としては、架橋されたスチレン系共重合体もしくは架橋されたポリエステル等が挙げられる。オイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式に好ましく用いられる架橋されたスチレン系共重合体のモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル等の二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン系オレフィン類；ビニルメチルケトン、ビニ

ルヘキシルケトン等のビニルケトン類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類等のビニル単量体等が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0074】架橋されたスチレン系共重合体を得るために用いる架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート等の二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンジビニル化合物、3個以上のビニル基を有する化合物等が単独もしくは混合物として用いられる。架橋剤は、結着樹脂を基準にした場合、0.01～10質量%（好ましくは0.05～5質量%）を結着樹脂を合成時に使用することが、耐オフセット性及び定着性の点で好ましい。

【0075】加圧定着方式を用いる場合には、圧力定着トナー用結着樹脂の使用が可能であり、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、線状飽和ポリエステル、パラフィン等がある。

【0076】本発明に用いられる二成分系現像剤を構成するトナーには、荷電制御性をトナー粒子に配合（内添）またはトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定したものとすることが可能であり、荷電制御剤を用いることで粒径の小さなトナーから大きなトナーまで適当な帯電量を与える結果、効率のよい現像が可能となり高画質画像が得られる。本発明に用いられる正荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩；ジブチルスズオキサライド；ジブチルスズオキサライド、ジシクロヘキシルスズオキサライド等のジオルガノスズオキサライド；ジブチルスズボレート、ジブチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートを単独で或いは2種類以上組み合わせて用いることができる。これらの中でもニグロシン系、四級アンモニウム塩等の荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0077】本発明に用いられる負荷電性制御剤としては、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としてはアルミニウムアセチルアセトナート、鉄

(II) アセチルアセトナート、3, 5-ジ-tert-ブチ

ルサリチル酸クロムがある。特にアセチルアセトン金属錯体（モノアルキル置換体及びジアルキル置換体を包含する）、サリチル酸系金属錯体（モノアルキル置換体及びジアルキル置換体を包含する）または塩が好ましく、特にサリチル酸系金属錯体またはサリチル酸系金属塩が好ましい。

【0078】上述した荷電制御剤（結着樹脂としての作用を有しないもの）は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には、4 μ m以下（さらには3 μ m以下）が好ましい。トナーに内添する際、このような荷電制御剤は、結着樹脂100質量部に対して0.1～20質量部（さらには0.2～10質量部）用いることが好ましい。

【0079】また、本発明に用いられる二成分系現像剤を構成するトナーには、シリカ微粉末を添加することが好ましい。トナーとシリカ微粉末を組み合わせると、トナー粒子と磁性キャリアまたは現像剤担持体表面の間にシリカ微粉末が介在することで摩擦は著しく軽減される。これによって、トナー及び磁性キャリア又は／および現像剤担持体の長寿命化がはかれると共に、安定した帯電性も維持することができ、長期の使用にも、より優れたトナー及び磁性キャリアを有する二成分系現像剤とすることが可能である。特に重量平均粒径が10 μ m以下のトナーの場合には、比表面積が、重量平均粒径が10 μ mより大きいトナーに比べて大きくなり、摩擦帯電のためにトナー粒子と磁性キャリアを接触させた場合、重量平均粒径が10 μ mより大きいトナーよりトナー粒子表面と磁性キャリアとの接触回数が増大し、トナー粒子の摩擦や磁性キャリアの汚染が発生しやすくなるが、このような場合においても前記のようにシリカ微粉末を添加することにより良好な二成分系現像剤とすることが可能となる。

【0080】シリカ微粉末としては、乾式法および湿式法で製造したシリカ微粉末をいずれも使用できるが、耐フィルミング、耐久性の点からは乾式法によるシリカ微粉末を用いることが好ましい。ここで言う乾式法とは、例えばケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成するシリカ微粉末の製造法である。

【0081】一方、本発明に用いられるシリカ微粉末を湿式法で製造する方法は、従来公知である種々の方法が適用できる。

【0082】ここでいうシリカ微粉末には、無水二酸化ケイ素（コロイダルシリカ）；ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛等のケイ酸塩を適用できる。

【0083】上記シリカ微粉末のうちで、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m²/g以上（特に50～400m²/g）の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100質量部に対してシリカ微粉末0.01～8質量部、好ましくは0.1～5質量部使用するのが良い。BET比表面積

は、湯浅アイオニクス（株）製、全自動ガス吸着量測定装置：オートソープ1を使用し、吸着ガスに窒素ガスをを用い、BET多点法により求める。なお、サンプルの前処理としては、温度50℃で10時間の脱気を行う。本発明に用いられる二成分系現像剤を構成するトナーを正荷電性トナーとして用いる場合には、トナーの摩耗防止、磁性キャリア、現像剤担持体表面の汚損防止のために添加するシリカ微粉末として、負荷電性のシリカ微粉末よりは、正荷電性シリカ微粉末を用いた方が帯電安定性を損なうこともなく好ましい。また負荷電性トナーとして用いる場合には、同様の理由により、負荷電性のシリカ微粉末を用いることが好ましい。

【0084】シリカ微粉末は一般的には負荷電性であるので、正荷電性シリカ微粉末を得る方法としては、上述した未処理のシリカ微粉末を、側鎖に窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を有するシリコンオイルで処理する方法、あるいは窒素含有のシランカップリング剤で処理する方法、またはこの両方で処理する方法がある。

【0085】本発明において正荷電性シリカとは、ブローオフ法で測定した時に、鉄粉キャリアに対しプラスのトリボ電荷を有するものをいう。本発明に用いられる二成分系現像剤を構成するトナーに用いるシリカ微粉末は、上述のように必要に応じてシランカップリング剤で処理され、更に疎水化の目的で有機ケイ素化合物などで処理されていても良く、シリカ微粉末と反応あるいは物理吸着する下記処理剤で処理される。

【0086】そのような処理剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフエニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 β -クロロエチルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、および1分子当り2~12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位にそれぞれ1個当たりのSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサンがある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。上記処理剤は、シリカ微粉末を基準にして1~40質量%を使用するのが好ましい。

【0087】シリカ微粉末の代わりにBET比表面積50~400m²/gの酸化チタン微粉末（TiO₂）を用いても良い。さらに、シリカ微粉末と酸化チタン微粉末の混合粉

体を用いてもよい。

【0088】本発明に用いられる二成分系現像剤を構成するトナーには、フッ素含有重合体の微粉末（例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライドまたはテトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド共重合体の微粉末）を添加することも可能である。特に、ポリビニリデンフルオライド微粉末が流動性及び研磨性の点で好ましい。トナーに対する添加量は0.01~2.0質量%が好ましく、特に0.02~1.5質量%が好ましく、さらに好ましくは0.02~1.0質量%である。

【0089】また、本発明に用いられる二成分系現像剤を構成するトナーには着色剤としては従来より知られている染料及び/または顔料が使用可能である。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー等を使用することができる。その含有量として、結着樹脂100質量部に対して0.1~20質量部、好ましくは0.5~20質量部、さらにトナー像を定着したOHPフィルムの透過性を良くするためには12質量部以下が好ましく、さらに好ましくは0.5~9質量部が良い。

【0090】本発明に用いられる二成分系現像剤を構成するトナーには、熱ロール定着時の離型性を良くする目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等のワックス状物質を0.5~5質量%加えることも本発明の好ましい形態の1つである。

【0091】本発明に用いられる二成分系現像剤を構成するトナーには、さらに必要に応じてその他の添加剤を使用しても良い。

【0092】本発明に用いられる二成分系現像剤を構成するトナーを作製するには熱可塑性樹脂を、着色剤としての顔料ペーストと混練し、冷却後に粉碎した粉碎物と、荷電制御剤、その他の添加剤等を混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び厳密な分級をおこなってトナーを得ることが出来る。該トナーをそのままトナーとして用いることも出来るが、さらに得られたトナーに必要に応じてシリカ微粉末等の外添剤を加え、ヘンシェルミキサー等の混合機を用いてトナーと外添剤とを混合することによりトナーを得ることが出来る。更にまた、本発明に使用されるトナーは、全体または一部が重合法で形成されているものも用いることが出来る。この様なトナーの場合、残存モノマー含有量が1000ppm以下であることが好ましい。トナー中にモノマーに限らず結着樹脂に対して溶媒として働く成分が多く存在すると、トナーの流動性を低下させ画質を悪くするほか、対ブロッキング性

の低下を招く。トナーとして直接関わりあう性能のほかにも、特に感光体として有機半導体を使用した場合には感光体ドラムへのトナーの融着現象以外にもメモリーゴーストや画像のボケといった感光体の劣化現象に伴う問題点を生じる事がある。また、こうした製品の性能に係わる事項以外にも、定着時に残存モノマー成分が揮発して悪臭を発したりするという問題点がある。また、トナーにコア/シェル構造をもたせ、シェル部分を重合により形成されたようなトナーを用いることも可能である。

【0093】コア/シェル構造の作用は、トナーの優れた定着性を損なうことなく耐ブロッキング性を付与できることは言うまでもなく、磁性キャリア汚染の原因となりやすいワックス成分をコアとした場合、表面に樹脂成分のシェル層を設けることで磁性キャリア汚染を著しく低減することが可能となる。また、コアを有しないようなバルクとしての重合トナーに比較して、シェル部分のみを重合するほうが、重合工程の後の後処理工程において、残存モノマーの除去が容易に行える。また、ワックス成分をコアとした場合、表面に樹脂成分のシェル層を設けることで磁性キャリア汚染を著しく低減することが可能となる。

【0094】また、コア部の主たる成分としては低軟化点物質が好ましく、ASTM D3418-8に準拠し測定された主体極大ピーク値が、40～90℃を示す化合物が好ましい。極大ピークが40℃未満であると低軟化点物質の自己凝集力が弱くなり、結果として高温オフセット性が弱くなり好ましくない。一方、極大ピークが90℃を越えると定着温度が高くなり、好ましくない。

【0095】更に直接重合方法によりトナーを得る場合においては、水系で造粒・重合を行うため極大ピーク値の温度が高いと主に造粒中に低軟化点物質が析出してきて懸濁系を阻害するため好ましくない。

【0096】極大ピーク値の温度の測定には、例えばパーキンエレマー社製DSC-7を用いて行える。例えば、装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用空パ

<トナーの製造例>

[トナー製造例1]

- ・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を 100質量部
- 縮合して得られたポリエステル樹脂
- ・C. I. ピグメントレッド122 4質量部
- ・C. I. ベーシックレッド12 1質量部
- ・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩 4質量部

これらを十分に予備混合した後、熔融混練を行い、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約1～2mm程度に粗粉碎した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に、得られた微粉碎物はエルボウジェット分級機を用いて分級し、負帯電性のマゼンタ色のトナー粒子を得た。

ンをセットし、昇温速度10℃/minで測定を行う。

【0097】上記低軟化点物質としては、具体的にはパラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュヤートロピッシュワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、エステルワックス及びこれらの誘導体又はこれらのグラフト/ブロック化合物等が利用できる。

【0098】また、低軟化点物質はトナー中へ5～30質量%添加することが好ましい。仮に5質量%未満の添加では先に述べた残存モノマーの除去に負担がかかる傾向があり、又30質量%を越える場合は、重合法による製造においても造粒時にトナー粒子同士の合が起きやすく、粒度分布の広いものが生成しやすく、本発明には不适当である。上述のように粉碎法あるいは重合法で製造されたトナー粒子はそのまま使用することもできるが、上述のシリカ微粉末等の金属酸化物微粉末やフッ素含有重合体等の有機微粉末を必要に応じた種類のものを適量をヘンシェルミキサーなどの混合機を用いて外添して使用することもできる。

【0099】

【実施例】以下に本発明を実施例をもって説明するが、本発明は実施例によって制限されるものではない。

【0100】なお、実施例において摩擦帯電量は以下のようにして行った。

【0101】トナーとキャリアをトナー質量が5質量%となるように混合し、ヤヨイ式振とう機で2分間混合する。この混合粉体（現像剤）を底部に635メッシュの導電性スクリーンを装着した金属製の容器にいれ、吸引機でトナーを吸引し、吸引前後の重量差と容器に接続されたエレクトロメーターに表示された電荷量Q'の値からトナーの摩擦帯電量を求める。この際、吸引圧を250mmHgとする。この方法によって、トナーの摩擦帯電量Qを下記式を用いて算出する。

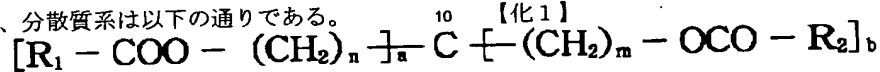
【0102】 $Q(\mu C/g) = Q' \times (W1 - W2)^{-1}$
(式中W1は吸引前の重量でありW2は吸引後の重量であり、Q'は金属製の容器に接続されたエレクトロメーターに表示された電荷量の値である。)

【0103】上記トナー粒子100質量部と、疎水化処理した酸化チタン微粉末0.8質量部とをヘンシェルミキサーにより混合して、マゼンタトナーを調製した。このトナーの個数平均粒径(D1)は6.4μm、重量平均粒径(D4)は8.5μmであり、個数平均粒径(D1)の1/2倍径以下の分布累積値は13.2個数%であり、重量平均

粒径(D4)の2倍径以上の分布累積値は0体積%であった。

【トナー製造例2】高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用四つ口フラスコ中に、イオン交換水700質量部と0.1モル/リットル-Na₃PO₄水溶液430質量部を添加し回転数を12000回転に調整し、60℃に加温した。ここに1.0モル/リットル-CaCl₂水溶液66質量部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散剤Ca₃(PO₄)₂を含む分散媒系を調製した。

【0104】一方、分散質系は以下の通りである。



〔式中、a及びbは0～4の整数を示し、a+bは4であり、R₁及びR₂は炭素数が1～40の有機基を示し、且つR₁とR₂との炭素数差が10以上である基を示し、n及びmは0～15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。〕

上記混合物をアトライターを用いて3時間分散させた後、重合開始剤である2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)10質量部を添加した分散物を分散媒中に投入し、回転数を維持しつつ15分間造粒した。その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を変え、内温を80℃に昇温させ50回転で重合を10時間継続させた。重合終了後、スラリーを冷却し、希塩酸を添加し分散剤を除去した。更に洗浄し乾燥を行った。得られたトナー粒子に疎水化処理酸化チタンを2質量%外添し、流動性に優れたマゼンタトナーを得た。このトナーの個数平均粒径(D1)は5.6μm、重量平均粒径(D4)は6.5μmであり、個数平均粒径(D1)の1/2倍径以下の分布累積値は11.5個数%であり、重量平均粒径(D4)の2倍径以上の分布累積値は0体積%であった。

【0105】

【実施例1】<フェライトキャリアコア粒子の作製>モル比で、Fe₂O₃=50モル%、CuO=27モル%、ZnO=23モル%になるように秤量し、ボールミルを用いて混合を行った。これを仮焼した後、ボールミルにより粉碎を行い、さらにスプレードライヤーにより造粒を行った。これを焼結し、個数平均粒径40μmのキャリアコア粒子を得た。次にフェノール樹脂(商品名: プライオーフェン(大日本インキ化学工業(株)製)10質量部をメチルセロソルブ100質量部に溶解した後、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン1.0質量部で親油化処理したα-Fe₂O₃微粒子(個数平均粒径0.60μm、比抵抗2×10⁹Ωcm)7質量部を分散させ、被覆樹脂溶液を調整した。α-Fe₂O₃微粒子の粒径測定方法を以下に記載する。α-Fe₂O₃微粒子の個数平均粒径は、日立製作所(株)製透過型電子顕微鏡H-800により5000～20000倍に拡大した写真画像を用い、ランダムに粒径0.01μm以上の粒子を300個以上抽出し、ニレコ社(株)製の画像処理解析装置Luzex3により水

- ・ スチレン単量体 160質量部
- ・ n-ブチルアクリレート単量体 32質量部
- ・ C. I. ピグメントレッド202 11質量部
- ・ 飽和ポリエステル 8質量部
- (テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA; 酸価15、ピーク分子量6000)
- ・ サリチル酸金属化合物 2質量部
- ・ 下記一般式で表される化合物 60質量部
- (極大ピーク値59.4℃)

【化1】

平方向フェレ径をもって金属酸化物粒径として測定し、平均化処理して個数平均粒径を算出する。攪拌翼を有するミキサーに上記キャリアコア粒子1500質量部を入れ、攪拌による剪断応力を加えながら上記のキャリア被覆樹脂溶液を注ぎ込んだ。次にミキサー内を加温して溶媒を揮発させてキャリアコア粒子を樹脂被覆した。得られたキャリア粒子を150℃で2時間加熱処理した後、解砕し、更に200メッシュの篩で分級して樹脂被覆キャリア

(a)を得た。得られた樹脂被覆キャリア(a)の表面を走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、α-Fe₂O₃微粒子による凹凸が認められ、さらに樹脂で均一に被覆されていることが判明した。また、樹脂被覆キャリア(a)の比抵抗を測定したところ、2.3×10¹¹Ωcmであった。

【0106】次に、四つ口フラスコに、フェノール5質量部、37%ホルマリン7質量部、上記樹脂被覆キャリア(a)400質量部及びγ-アミノプロピルトリメトキシシランで親油化処理されたα-Fe₂O₃微粒子20質量部、25%アンモニア水5質量部、水418質量部を仕込み、攪拌しながら60分間かけて85℃に上昇させた後、85℃で120分間保持してフェノール樹脂の硬化反応を進めて、キャリア表面にα-Fe₂O₃微粒子を含有するフェノール樹脂層を形成させた。

【0107】次に、フラスコ内の内容物を30℃に冷却し、0.5Lの水を添加した後、上澄み液を除去し、さらに下層の沈殿物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下(5mmHg以下)150～180℃の温度で2時間乾燥を行った後200メッシュの篩で分級を行い、樹脂被覆キャリア(b)を得た。

【0108】得られた樹脂被覆キャリア(b)は、個数平均粒径が46μmであり、走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、α-Fe₂O₃微粒子による凹凸が認められ、さらに樹脂で均一に被覆されていることが判明した。

【0109】上記樹脂被覆キャリア(b)をマイクロームで切断して薄片を作製した後、キャリアの断面構造を走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、フェライトコア粒子の表面に2層のα-Fe₂O₃微粒子を含有

する樹脂層が認められた。

【0110】また、樹脂被覆キャリア（b）の比抵抗を

＜接触帯電磁性ブラシ用磁性粒子＞

（コア粒子）

・水素還元Zn-Cuフェライト
（個数平均粒径40.0 μ m、比抵抗5 $\times 10^6$ Ω cm）

（コート樹脂溶液）

・ポリカーボネート 1.0質量部
・エポキシ変性シリコン樹脂 1.0質量部
・導電性酸化チタン 4.0質量部
・4フッ化エチレン樹脂粒子（0.25 μ m） 0.2質量部
・キシレン溶液 14.0質量部

以上のコート樹脂溶液の各処方をガラスビーズをいれたペイントシェイカーで2時間分散させ、コート樹脂溶液を作製した。これを上記のコア粒子に、スプレー式流動層乾燥機、スピラコータ（岡田精工社製）を用いてコートし、150℃で1時間乾燥させた。得られた接触帯電磁性ブラシ用磁性粒子の比抵抗は8.9 $\times 10^6$ Ω cm、個数平均粒径は40.1 μ mであった。79.6kA/m（1kエルステッド）における磁化の強さ（ σ 1000）=25030kA/m²（250.3emu/cm³）であった（磁性粒子の真比重は5.02g/cm³）。

【0111】ここで用いた接触帯電磁性ブラシ用磁性粒子とそのコア粒子の比抵抗と個数平均粒径は、前述した現像用磁性キャリアの該特性の測定方法と同様に測定した。

【0112】樹脂被覆キャリア（b）とトナー製造例1に記載のマゼンタトナーとをトナー濃度が6質量%となるように混合して現像剤を調製した。トナーの摩擦帯電量は-27.3 μ C/gであった。

【0113】この現像剤をキャノン製フルカラーレーザ複写機CLC-500改造機を用いて画像出しを行った。この現像部周辺の模式図を図1に示す。キャノン製フルカラーレーザ複写機現像器の現像剤担持体（現像スリーブ）1と現像剤規制部材（磁性ブレード）8との距離Aを600 μ m、現像スリーブ1と像担持体（感光ドラム）2との距離Bを400 μ mとした。このときの現像ニッ

測定したところ、3.8 $\times 10^{14}$ Ω cmであった。

ブCは5mmであった。

【0114】また、現像スリーブ1と感光ドラム2との周速比は2.2:1で進行方向が図1に示す通りお互いにカウンター方向であり、現像スリーブ1の現像極S1の磁場が79.6kA/m（1kエルステッド）、さらに現像条件は、交番電界は図2に示したような波形をもつ1800Vで周波数3000Hzのものを用い、現像バイアスは-300Vとなるように設定した。また、磁気ブラシ型の接触帯電部材を用い、感光ドラムの暗部電位（Vd）は400V、明部電位（VL）は50Vとした。尚、接触帯電部材3に印加する電圧としては、-560VのDCバイアスを用いた。

【0115】感光ドラム2としては直径80mmのネガ帯電性アモルファスシリコン系の感光体を用いた。この感光ドラムの表面抵抗は2.5 $\times 10^{13}$ Ω cmであった。上記の現像条件で画像出しを行った。この結果、細線再現性に非常に優れ、ベタ画像の濃度が高い優れた画像が得られた。さらに、キャリア付着による画像部、非画像部の画像の乱れやトナーカブリは認められなかった。また、10万枚の画像出し耐久を行ったところ、初期とトナーの摩擦帯電量の変化もなく、画像の変化、劣化もなかった。

【0116】実施例1の結果を表1に示す。以下の実施例及び比較例の結果も表1に示す。

【0117】

【表1】

| | ベタ画像濃度 | | 細線再現性 | | トナーカブリ | | キャリア付着 | |
|------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | 初期 | 10万枚後 | 初期 | 10万枚後 | 初期 | 10万枚後 | 初期 | 10万枚後 |
| 実施例1 | 1.62 | 1.65 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例1 | 1.35 | 1.45 | △× | × | △ | △× | × | × |
| 比較例2 | 1.40 | 1.45 | △× | △× | △× | × | × | × |
| 実施例2 | 1.46 | 1.59 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比較例3 | 1.55 | 1.61 | △× | × | △ | △× | △× | △× |
| 実施例3 | 1.57 | 1.55 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比較例4 | 1.40 | 1.47 | △× | × | △× | × | △× | △× |
| 実施例4 | 1.52 | 1.57 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| 実施例5 | 1.53 | 1.5 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| 実施例6 | 1.55 | 1.58 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |

評価：◎優 ○良 △可 △×やや悪い ×悪い

【0118】

【比較例1】実施例1で製造した樹脂被覆キャリア

（a）とトナー製造例1のトナーを用いて実施例1と同様に画像出し耐久試験を行った。その結果、画像濃

度は初期から10万枚まで1.35から1.45とやや低い濃度範囲を推移した。また、キャリア付着による画像部の乱れや、非画像部でのトナーカブリが認められ、また、細線の再現性が不十分であった。

【0119】

【比較例2】四つ口フラスコに、フェノール5質量部、37%ホルマリン7質量部、実施例1と同様にして作製したフェライトコア粒子400質量部及び2質量部の γ -アミノプロピルトリメトキシシランで親油化処理された α -F_e₂O₃微粒子20質量部、25%アンモニア水5質量部、水418質量部を仕込み、攪拌しながら60分間かけて85℃に上昇させた後、85℃で120分間保持してフェノール樹脂の硬化反応を進めて、キャリア表面に α -F_e₂O₃微粒子を含有するフェノール樹脂層を形成させた。

【0120】次に、フラスコ内の内容物を30℃に冷却し、0.5Lの水を添加した後、上澄み液を除去し、さらに下層の沈殿物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下(5mmHg以下)に、150~180℃で乾燥して樹脂被覆キャリア(c)を得た。

【0121】得られた樹脂被覆キャリア(c)は、個数平均粒径が40 μ mであり、走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、わずかに樹脂で被覆されているだけで、ほぼコア表面が露出した状態であることが判明した。上記の樹脂被覆キャリア(c)の比抵抗を測定したところ、 $3.6 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ であった。

【0122】次に、上記樹脂被覆キャリア(c)とトナー製造例1に記載のマゼンタトナーとをトナー濃度が6質量%となるように混合して現像剤を調製した。この時のトナーの摩擦帯電量は-28.8 μ C/gであった。この現像剤を実施例1と同様にしてキヤノン製フルカラーレーザー複写機CLC-500改造機に用いて画像出力耐久試験を行った。その結果、画像濃度は初期から10万枚まで1.40から1.45とやや低め濃度範囲を推移し、またハーフトーン領域においては初期からガサツキが認められ、また画像上の白地部にはトナーカブリが認められ、耐久が進むにつれてガサツキやトナーカブリが悪化した。

【0123】

【実施例2】ストレートシリコン樹脂(TSR144、東芝シリコン社製)をトルエンで希釈して樹脂固形分濃度5質量%のキャリア樹脂被覆溶液を作製した。次に攪拌翼を有するミキサーに、実施例1で得られた樹脂被覆キャリア(b)1000質量部を入れ、攪拌による剪断応力を加えながら上記のキャリア被覆樹脂溶液を100ml注いだ。次にミキサー内を加温して溶媒を揮発させて樹脂被覆処理を完了した。得られたキャリア粒子を150℃で2時間加熱処理した後、解砕し、更に200メッシュの篩で分級して樹脂被覆キャリア(d)を得た。得られた樹脂被覆キャリア(d)の比抵抗を測定したところ、 $5.5 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ であった。得られた樹脂被覆キャリア(d)の表面を走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、樹

脂で均一に被覆されていることが判明した。

【0124】また、上記キャリアをマイクロームで切断して薄片を作製し、キャリア断面を走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、2層の α -F_e₂O₃微粒子を含有する樹脂被覆層の上に更に1層の樹脂被覆層が観察された。

【0125】上記磁性キャリア(d)と製造例1のトナーとを用いて、実施例1と同様にして画像出力評価試験を行った。その結果、実施例1と同様に初期から10万枚まで画像濃度1.49から1.56を推移、キャリア付着やトナーカブリのない良好な画像が得られた。また初期から10万枚に至まで、ハーフトーン領域はガサツキがなく、細線再現性に優れた画像が得られた。

【0126】

【比較例3】ストレートシリコン樹脂(TSR144、東芝シリコン社製)をトルエンで希釈して樹脂固形分濃度5質量%のキャリア樹脂被覆溶液を作製した。次に攪拌翼を有するミキサーに実施例1で用いたフェライトコア粒子1000質量部を入れ、攪拌による剪断応力を加えながら上記のキャリア被覆樹脂溶液を200ml注いだ。次にミキサー内を加温して溶媒を揮発させて樹脂被覆処理を完了した。得られたキャリア粒子を150℃で2時間加熱処理した後、解砕し、更に200メッシュの篩で分級して樹脂被覆キャリア(e)を得た。得られた樹脂被覆キャリア(e)の比抵抗を測定したところ、 $7.2 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ であった。得られた樹脂被覆キャリア(e)の表面を走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、樹脂の被覆が不均一でところどころフェライトコア表面が露出していることが判明した。

【0127】次ぎに、上記樹脂被覆キャリア(e)とトナー製造例1に記載のマゼンタトナーとをトナー濃度が6質量%となるように混合して現像剤を調製した。この時のトナーの摩擦帯電量は-23.9 μ C/gであった。この現像剤を実施例1と同様にしてキヤノン製フルカラーレーザー複写機CLC-500改造機に用いて画像出力耐久試験を行った。その結果、画像濃度は初期から10万枚まで1.55から1.61と十分に高い濃度範囲を推移していたが、ハーフトーン領域においては初期からガサツキが認められ、また画像上の白地部にはトナーカブリが認められ、耐久が進むにつれてガサツキやトナーカブリが悪化した。

【0128】

【実施例3】実施例2で用いた樹脂被覆キャリア(d)とトナー製造例2の重合トナーとを用いて実施例1と同様にして現像剤を調整した。この時のトナーの摩擦帯電量は-24.8 μ C/gであった。実施例1と同様にして画像出力耐久試験を行った。その結果、初期から10万枚に至るまでハーフトーンや細線再現性に非常に優れ、またベタ画像濃度は初期において1.57、10万後でも1.55と十分に高い優れた画像が得られた。また、初期から10万枚の画

像出力でも画像上にはトナー飛散やカブリは認められなかった。

【0129】

【比較例4】比較例2で用いた樹脂被覆キャリア(c)とトナー製造例2のトナーとを用いて実施例1と同様にして現像剤を調整し、実施例1と同様にして画像出力耐久試験を行った。その結果、初期からハーフトーンにガサツキが認められ、また細線再現性も不十分であり、更にトナーカブリが認められた、その程度は耐久が進むにつれて悪化した。またベタ画像は初期において1.40、10 10 万後では1.47とやや濃度の薄い画像が得られた。

【0130】

【実施例4】3つろフラスコに、メラミン5.4質量部、37%ホルマリン10.5質量部、2質量部の γ -アミノプロピルトリメトキシシランで親油化处理された α -Fe₂O₃微粒子18質量部、樹脂被覆キャリア(a)230質量部、フッ化カルシウム0.35質量部、水200質量部を加え、攪拌しながら溶液pHを8.5に合わせ、40分間で85℃に上昇させ、同温度で15分間反応させた。次に、内容物を30℃に冷却し5%塩化アンモニウム溶液30質量部を加え、60分 20 間で85℃に上昇させ、同温度で90分間反応・硬化させた。

【0131】次にフラスコ内の内容物を30℃に冷却し、ビーカーに移し、数回水洗の後、風乾した。次いで、これを減圧下(5mmHg)、100~150℃で乾燥させることによりメラミン樹脂による被覆を行った。得られたメラミン樹脂によって被覆されている樹脂被覆キャリア(f)のメラミン樹脂の量はキャリアの磁気力を測定した結果、1.4質量%であった。得られた樹脂被覆キャリア 30 (f)を走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ表面が均一に被覆されていることが判明した。

【0132】次に、ストレートシリコン樹脂(TTSR144、東芝シリコン社製)をトルエンで希釈して樹脂固形分濃度5質量%のキャリア樹脂被覆溶液を作製した。次に攪拌翼を有するミキサーに得られた樹脂被覆キャリア(f)1000質量部を入れ、攪拌による剪断応力を加えながら上記のキャリア被覆樹脂溶液を100ml注いだ。次にミキサー内を加温して溶媒を揮発させて樹脂被覆処理を完了した。

【0133】得られたキャリア粒子を150℃で2時間加熱 40 処理した後、解砕し、更に200メッシュの篩で分級して樹脂被覆キャリア(g)を得た。樹脂被覆キャリア(g)の比抵抗を測定したところ $2.7 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ であった。また、樹脂被覆キャリア(g)の表面を走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、樹脂で均一に被覆されていることが判明した。

【0134】また、上記キャリアをミクロトームで切断して薄片を作製し、キャリア断面を走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、2層の α -Fe₂O₃微粒子 50 を含有する樹脂被覆層の上に更に1層の樹脂被覆層が

観察された。

【0135】上記樹脂被覆キャリア(g)と製造例1のトナーとを用いて、実施例1と同様にして現像剤を調製した後、画像出力評価試験を行った。その結果、実施例1と同様に初期から10万枚までの画像濃度が1.52から1.57を推移、キャリア付着やトナーカブリのない良好な画像が得られた。また、初期から10万枚に至まで、ハーフトーン領域はガサツキがなく、細線再現性の優れた画像が得られた。

【0136】

【実施例5】感光ドラムとしてアルミニウム製の直径80mmのドラム上に以下の機能層を5層もったOPC感光体を作製した。

【0137】アルミニウムドラム側から順に第1層は下引き層、第2層は正電荷注入防止層、第3層は電荷発生層、第4層は電荷輸送層であり、第5層が電荷注入層である。この電荷注入層は光硬化性のアクリル樹脂にSnO₂超微粒子、さらに接触帯電部材と感光体との接触時間を増加させて、均一な帯電を行うために4フッ化エチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、アンチモンをドーピングし、低抵抗化した個数平均粒径約0.03 μm のSnO₂粒子を樹脂に対して70質量%、さらに個数平均粒径0.25 μm の4フッ化エチレン樹脂粒子を20質量%、分散剤を1.2質量%分散したものである。この感光ドラムの表面抵抗は $5.8 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ であった。上記感光ドラムをアモルファスシリコン系ドラムの代わりに用いること以外はすべて実施例1と同様にして画像出し耐久試験を行った。その結果、細線再現性に非常に優れ、ベタ画像の濃度が高い優れた画像が得られた。さらに、キャリア付着による画像部、非画像部の画像の乱れやトナーカブリは認められなかった。

【0138】

【実施例6】実施例5で作製した感光ドラムを用いること以外はすべて実施例3と同様にして画像だし耐久試験を行った。その結果、細線再現性に非常に優れ、ベタ画像の濃度が高い優れた画像が得られた。さらに、キャリア付着による画像部、非画像部の画像の乱れやトナーカブリは認められなかった。

【0139】尚、本発明中、実施例において記述されている画像評価は以下のようにして行った。

(1) 画像濃度：画像濃度はSPIフィルターを装着したマクベス社製マクベスカラーチェッカーRD-1255を使用して、普通紙上に形成された画像の相対濃度として測定した。

(2) ライン再現性：オリジナル画像及び標準サンプルを参考にして目視により評価した。

(3) キャリア付着：ベタ白画像を画出し、現像部とクリーナー部との間の感光ドラム上の部分を透明な接着テープを密着させてサンプリングし、5cm×5cm中の感光ドラム上に付着していた磁性キャリア粒子の個数をカウ

ントし、 1cm^2 あたりの付着キャリアの個数を算出する。

優：10個/ cm^2 未満

良：10～20個/ cm^2 未満

可：20～50個/ cm^2 未満

やや悪い：50～100個/ cm^2 未満

悪い：100個/ cm^2 以上

(4) カブリ：画出し前の普通紙の平均反射率 D_r

(%) を東京電色株式会社製デンストメータ TC-6M

Cによって測定した。一方、普通紙上にベタ白画像を画

出しし、次いでベタ白画像の反射率 D_s (%) を測定し

た。カブリ (%) は下記式から算出する。

$$【0140】 f o g (\%) = D_r (\%) - D_s (\%)$$

優：1.0 (%) 未満

良：1.0～1.5 (%) 未満

可：1.5～2.0 (%) 未満

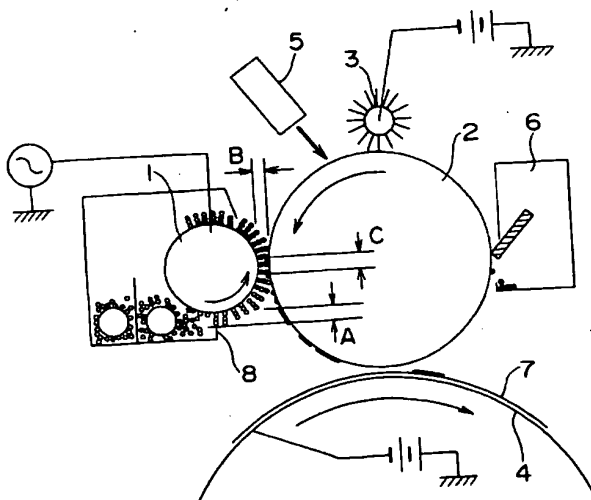
やや悪い：2.0～3.0 (%) 未満

悪い：3.0 (%) 以上

【0141】

【発明の効果】本発明によれば、表面抵抗の低いアモル
ファスシリコン系感光体や電荷注入層を有する感光体で
構成された像担持体を用いた画像形成方法において、実
質的に高抵抗化された磁性キャリアを用いて接触二成分
系AC現像を行うことで、細線再現性に優れ、トナーカ
ブリやキャリア付着のない高画質化を達成するとともに
に、像担持体と現像剤の長寿命化を達成することができ
る。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置の模式図である。

【図2】 本発明の実施例に用いた現像バイアス波形を示したものである。

【図3】 本発明のキャリア、キャリアコア及び金属酸化物などの比抵抗を測定する装置の模式図である。

【符号の説明】

1 現像スリーブ（現像剤担持体）

2 感光ドラム（像担持体）

3 接触帯電部材

4 転写ドラム

5 露光手段

6 クリーナ

7 転写材

21 下部電極

22 上部電極

23 絶縁物

24 電流計

25 電圧計

26 定電圧装置

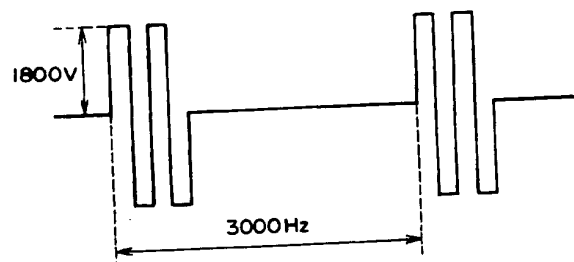
27 キャリア

28 ガイドリング

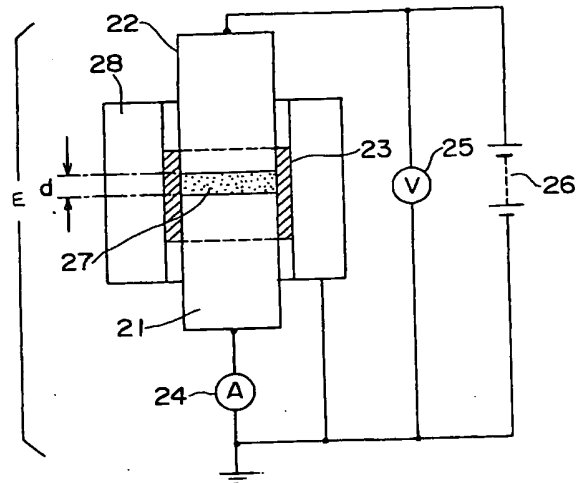
d 試料厚み

E 抵抗測定セル

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷G 0 3 G 15/02
15/08

識別記号

1 0 1
5 0 1

F I

G 0 3 G 9/10

テーマコード(参考)

3 5 1
3 1 1
3 5 2
3 6 1

(72) 発明者 徳永 雄三

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H003 BB11 CC04

2H005 BA06 BA07 BA11 BA15 CA12
CA15 CB03 CB04 EA01 EA05
FA02

2H068 DA02 DA17

2H077 AD02 AD06 DB12 DB14 EA03